

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of :  
Sang-jun Choi et al. :  
Serial No.: [NEW] : Attn: Applications Branch  
Filed: November 20, 2000 : Attorney Docket No.: SEC.741



For: PHOTSENSITIVE POLYMER HAVING CYCLIC BACKBONE AND RESIST  
COMPOSITION CONTAINING THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY**

Honorable Assistant Commissioner for Patents and Trademarks,  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants, in the above-identified application, hereby claim the priority date  
under the International Convention of the following Korean application:

Appln. No. 1999-52225                      filed November 23, 1999

as acknowledged in the Declaration of the subject application.

A certified copy of said application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

JONES VOLENTINE, LLC

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Adam C. Volentine", is written over the printed name.

Adam C. Volentine  
Registration No. 33,289

12200 Sunrise Valley Drive, Suite 150  
Reston, Virginia 20191  
Tel. (703) 715-0870  
Fax. (703) 715-0877

Date: November 20, 2000



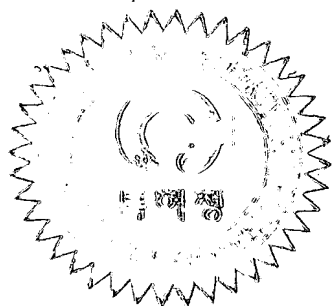
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 1999년 제 52225 호  
Application Number

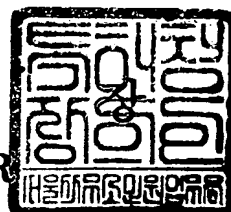
출원 년 월 일 : 1999년 11월 23일  
Date of Application

출원 인 : 삼성전자 주식회사  
Applicant(s)



2000      05      24      일  
          년      월      일

특      허      청  
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0005
【제출일자】	1999.11.23
【국제특허분류】	G03C
【발명의 명칭】	백본이 환상 구조를 가지는 감광성 폴리머와 이를 포함하는 레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photosensitive polymer having cyclic backbone and resist composition comprising the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	정상빈
【대리인코드】	9-1998-000541-1
【포괄위임등록번호】	1999-009617-5
【대리인】	
【성명】	곽덕영
【대리인코드】	9-1998-000630-5
【포괄위임등록번호】	1999-009616-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최상준
【성명의 영문표기】	CHOI, Sang Jun
【주민등록번호】	660825-1907010
【우편번호】	143-203
【주소】	서울특별시 광진구 구의3동 223-1
【국적】	KR

**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 김현우  
**【성명의 영문표기】** KIM, Hyun Woo  
**【주민등록번호】** 700208-1921219  
**【우편번호】** 463-500  
**【주소】** 경기도 성남시 분당구 구미동 211번지 대림아파트 104동 1604호  
**【국적】** KR

**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 우상균  
**【성명의 영문표기】** WOO, Sang Gyun  
**【주민등록번호】** 630727-1010213  
**【우편번호】** 442-470  
**【주소】** 경기도 수원시 팔달구 영통동 청명 벽산아파트 336동 170호  
**【국적】** KR

**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 문주태  
**【성명의 영문표기】** MOON, Joo Tae  
**【주민등록번호】** 620620-1382116  
**【우편번호】** 440-210  
**【주소】** 경기도 수원시 장안구 송죽동 65번지 영광아파트 1309호  
**【국적】** KR

**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 이영필 (인) 대리인  
 정상빈 (인) 대리인  
 곽덕영 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	6 면	6,000 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	18 항	685,000 원
<b>【합계】</b>	720,000 원	

1019990052225

2000/5/2

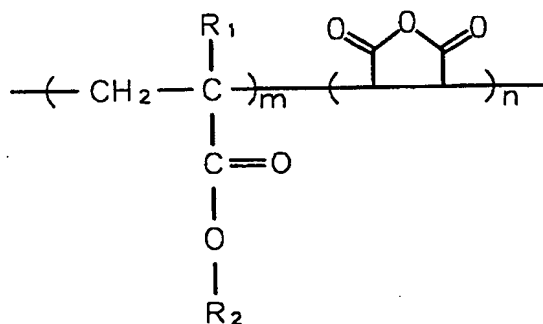
【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

백본(backbone)이 환상(環狀) 구조를 가지면서 지환식(脂環式) 화합물을 함유하는 감광성 폴리머와, 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 다음 식을 가지고, 중량 평균 분자량이 3,000~100,000이다.



식중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sub>2</sub>는 산에 의해 분해될 수 있는 제3 알킬기(acid-labile tertiary alkyl group)이고, m/(m+n) = 0.5~0.8이다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

백본이 환상 구조를 가지는 감광성 폴리머와 이를 포함하는 레지스트 조성물  
{Photosensitive polymer having cyclic backbone and resist composition comprising the same}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

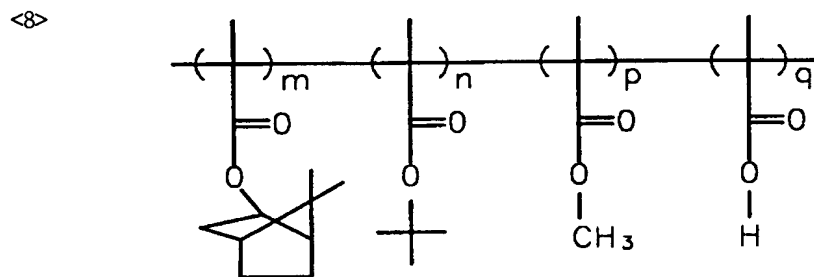
- <1> 본 발명은 화학증폭형 레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히 백본(backbone)이 환상(環狀) 구조를 가지는 감광성 폴리머와, 이로부터 얻어지는 ArF 엑시머 레이저용 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 반도체 제조 공정이 복잡해지고 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 미세한 패턴 형성이 요구된다. 더욱이, 반도체 소자의 용량이 1기가(Giga) 비트급 이상인 소자에 있어서, 디자인 룰이 0.2 $\mu$ m 이하인 패턴 사이즈가 요구되고, 그에 따라 기존의 KrF 엑시머 레이저(248nm)를 이용한 레지스트 재료를 사용하는 데 한계가 있다. 따라서, 새로운 에너지 노광원인 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 이용한 리소그래피 기술이 등장하였다.
- <3> 이와 같은 ArF 엑시머 레이저를 이용한 리소그래피에 사용되는 레지스트 재료는 기존의 레지스트 재료에 비해 상용화하기에는 많은 문제점들이 있다. 가장 대표적인 문제점으로서 폴리머의 투과도(transmittance) 및 건식 식각에 대한 내성을 들 수 있다.
- <4> 지금까지 알려진 일반적인 ArF 레지스트로서 아크릴계 또는 메타크릴계 폴리머들이

주로 사용되어 왔다. 그 중에서, IBM사의 터폴리머 시스템인 폴리(메틸 메타크릴레이트 - 터트-부틸 메타크릴레이트 - 메타크릴산)이 대표적이다. 이러한 폴리머들의 심각한 문제는 건식 식각에 대한 내성이 매우 나쁘다는 것이다.

<5> 그에 따라, 건식 식각에 대한 내성을 증가시키기 위하여 건식 식각에 강한 내성을 갖는 물질인 지환식 화합물(alicyclic compound), 예를 들면 이소보르닐기(isobornyl group), 아다만틸기(adamantyl group), 트리시클로데카닐기(tricyclodecanyl group) 등을 폴리머의 백본(backbone)에 도입하는 방법을 사용하고 있다. 그러나, 이들은 여전히 건식 식각에 대한 내성이 약하다.

<6> 또한, 지환식 화합물은 소수성(hydrophobic)이므로, 상기와 같은 터폴리머 구조에 지환식 화합물이 포함되어 있으면 상기와 같은 터폴리머로부터 얻어지는 레지스트막의 하부 막질에 대한 접착 특성이 나빠진다.

<7> 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여, 폴리머의 백본에 카르복산기(carboxylic acid group)를 도입한 다음과 같은 구조의 테트라폴리머가 제안되었다. (*J. Photopolym. Sci. Technol.*, 7(3), 507 (1994) 참조)

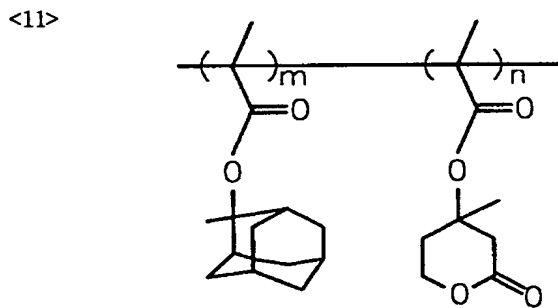


<9> 상기 구조의 폴리머로부터 얻어진 레지스트막은 여전히 하부 막질에 대한 접착 특성이 나쁘고, 건식 식각에 대한 내성이 약하며, 현상시 일반적으로 사용되는 현상액을



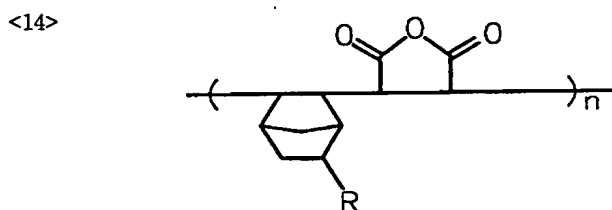
회색시켜 사용하여야 하는 단점이 있다.

- <10> 한편, 다른 종래 기술에 따른 폴리머로서 다음과 같은 구조의 지환식 보호기 (alicyclic protecting group)를 갖는 메타크릴레이트 코폴리머가 제안되었다. (*J. Photopolym. Sci. Technol.*, 9(3), 509 (1996) 참조)



- <12> 상기 구조의 폴리머로부터 얻어진 레지스트막은 건식 식각에 대한 내성이 약하고, 상기 레지스트막으로부터 라인 패턴을 형성하였을 때 라인 에지 러프니스(line edge roughness)가 심하게 관찰된다. 또한, 상기 코폴리머를 제조하기 위한 원료(raw material)의 제조 단가가 매우 높다. 특히, 접착 특성 개선을 위하여 락톤기(lactone group)를 도입한 모노머의 제조 단가가 너무 높아서 상용 가능한 레지스트 재료로서 상업화하기 위하여는 고가의 모노머를 대체할 수 있는 새로운 모노머의 도입이 절실하다.

- <13> 또 다른 종래 기술에 따른 폴리머로서 다음 구조와 같은 COMA(cycloolefin-maleic anhydride) 교호(交互) 중합체 (alternating polymer)가 제안되었다. (*J. Photopolym. Sci. Technol.*, 12(3), 501 (1999) 참조)



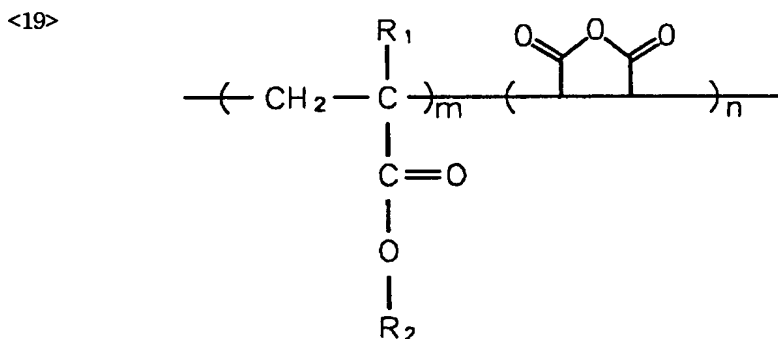
- <15> 상기 구조의 폴리머로부터 얻어진 레지스트막은 해상도 및 투과도가 떨어지고, 접착 특성이 나쁘며, 합성 수율이 낮다. 또한, 백분의 구조적 특성으로 인하여 약 180℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가진다. 따라서, 상기 레지스트막을 이용하는 공정에서 많은 문제점을 유발할 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <16> 본 발명의 목적은 상기한 종래 기술들의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 제조 단가가 저렴하면서 건식 식각에 대한 내성을 충분히 확보하는 동시에 하부 막질에 대한 우수한 접착 특성을 가지는 감광성 폴리머를 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 다른 목적은 ArF 엑시머 레이저를 이용하는 리소그래피 공정에서 우수한 리소그래피 퍼포먼스를 제공할 수 있는 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음 식을 가지고, 중량 평균 분자량이 3,000~100,000인 감광성 폴리머를 제공한다.



- <20> 식중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sub>2</sub>는 산에 의해 분해될 수 있는 제3 알킬기(acid-labile tertiary alkyl group)이고, m/(m+n)=0.5~0.8이다.

- <21> 바람직하게는, 상기 감광성 폴리머의 중량 평균 분자량이 5,000~30,000이다.
- <22> 또한 바람직하게는,  $R_2$ 는 지환식 탄화수소기이며, 더욱 바람직하게는 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸 또는 2-에틸-2-아다만틸기이다.
- <23> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기와 같은 감광성 폴리머와, PAG(photoacid generator)로 구성되는 레지스트 조성물을 제공한다.
- <24> 상기 PAG는 상기 폴리머의 중량을 기준으로 1.0~15중량%의 양으로 포함된다.
- <25> 바람직하게는, 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어진다. 더욱 바람직하게는, 상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate), 디-*t*-부틸 디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-*t*-butyldiphenyliodonium triflate), *N*-숙신이미딜 트리플레이트 (*N*-succinimidyl triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonate), 또는 그 혼합물로 이루어진다.
- <26> 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 유기 염기를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 염기는 상기 폴리머의 중량을 기준으로 0.01~2.0중량%의 양으로 포함된다.

<27> 바람직하게는, 상기 유기 염기는 트리에틸아민, 트리이소부틸아민, 트리옥틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 또는 그 혼합물이다.

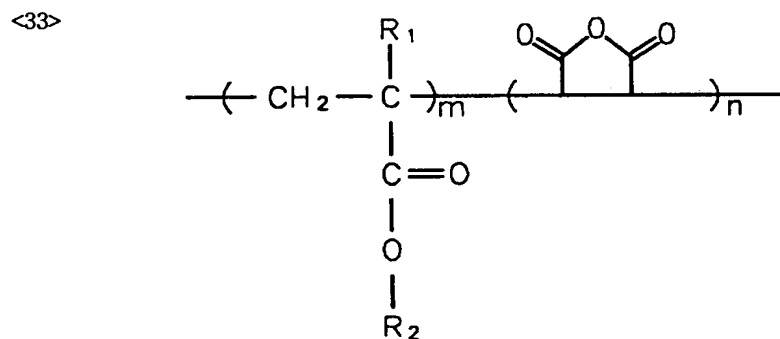
<28> 또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 50~500ppm의 양으로 포함된다.

<29> 바람직하게는, 상기 계면활성제는 폴리에테르 또는 폴리술포네이트이고, 더욱 바람직하게는 폴리(에틸렌 글리콜)이다.

<30> 본 발명에 의하면, 제조 단가가 현저히 낮은 감광성 폴리머로 구성되고, 하부 막질에 대하여 우수한 접착력을 제공할 수 있는 동시에 건식 식각에 대한 내성이 우수한 레지스트 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있으므로, 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물을 포토리소그래피 공정에 적용할 때 매우 우수한 리소그래피 퍼포먼스를 얻을 수 있다.

<31> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세히 설명한다.

<32> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 다음의 구조식을 가진다.



<34> 식중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sub>2</sub>는 노광시 발생된 산에 의해 분해될 수 있는 기로서, 특히, 제3 알킬 형태의 포화 또는 불포화 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

R<sub>2</sub>의 바람직한 예로서, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸 등과 같은 포화 지환식 탄화수소의 환(ring) 구조를 포함하는 벌키한 제3 알킬기를 들 수 있다.

<35> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 무수 말레인산과 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머와의 공중합체로 이루어진 것으로서, 최종적으로 원하는 특성, 예를 들면 우수한 접착 특성 및 습윤성(wettability)을 가지는 폴리머를 얻을 수 있도록 각 모노머의 구성비를 조절할 수 있다. 즉, 상기 구조식에서 m 및 n은 중합시 혼합되는 각 모노머의 비율에 따라 조절 가능하다. 바람직하게는,  $m/(m+n)=0.5\sim0.8$ 이다.

<36> 또한, 필요에 따라서 최종적으로 원하는 물성을 만족시키는 폴리머를 제조하기 위하여, 다른 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머를 추가로 사용하여 터폴리머 공중합체를 형성하는 것도 가능하다.

<37> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 벌키한 지환식 보호기(bulky alicyclic protecting group)를 가지는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머와, 무수 말레인산 모노머와의 공중합체이다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 제조 단가가 고가인 락톤 계열의 모노머 대신 무수 말레인산 모노머를 사용함으로써, 폴리머의 제조 단가를 현저히 낮출 수 있으며, 기존의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 폴리머들이 가지는 문제점을 해결할 수 있다. 따라서, 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 하부 막질에 대하여 우수한 접착력을 제공할 수 있는 동시에 건식 식각에 대한 내성이 우수하다. 또한, 기존의 COMA 중합체에 비하여 폴리머의 투과도가 현저히 개선될 수 있고, 합성 수율을 향상시킬 수 있다.

<38> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 130~160℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머로 제조된 레지스트막은 베이킹 공정시 충분한 어닐링 효과(annealing effect)에 의하여 상기 레지스트막 내의 자유 체적(free volume)이 감소될 수 있고, 따라서 PED(post-exposure delay)시에도 레지스트막의 주위 분위기에 대한 안정성이 향상되어 리소그래피 퍼포먼스를 향상시킬 수 있다.

<39> 실시예 1

<40> 8-에틸-8-트리시클로데카놀의 합성

<41> 500ml 3목(目) 둥근 플라스크(three-necked round-bottom flask)에 브롬화 에틸 마그네슘(ethylmagnesium bromide) (디에틸 에테르에 용해된 1.0몰 용액) 200ml를 넣고, 여기에 디에틸 에테르에 녹인 트리시클로데칸-8-온(30g, 0.2몰)을 적하 깔때기(dropping funnel)를 이용하여 상온에서 천천히 떨어뜨린 후, 환류 상태에서 약 12시간 동안 반응시켰다.

<42> 반응이 끝난 후, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, HCl을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 컬럼 크로마토그래피 (column chromatography)를 이용하여 조생성물(粗生成物)로부터 생성물을 분리하였다. (수율 65%)

<43> 실시예 2

<44> 8-에틸-8-트리시클로데카닐 아크릴레이트의 합성

<45> 실시예 1에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카놀(18g, 0.1몰)과 트리에틸아민(11g,

0.11몰)을 무수 THF(tetrahydrofuran)(200ml)에 녹인 다음, 여기에 아크릴로일 클로라이드(10g, 0.11몰)를 상온에서 천천히 첨가하여 약 12시간 동안 반응시켰다.

<46> 반응이 끝난 후, 과량의 용제를 휘발시키고, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, HCl을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 진공 증류를 이용하여 조생성물로부터 생성물을 분리하였다. (수율 75%)

<47> 실시예 3

<48> 8-에틸-8-트리시클로데카닐 메타크릴레이트의 합성

<49> 실시예 1에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카놀(18g, 0.1몰)과 트리에틸아민(11g, 0.11몰)을 무수 THF(200ml)에 녹인 다음, 여기에 메타크릴로일 클로라이드(0.11몰)를 실시예 2에서와 같은 방법으로 반응시키고, 실시예 2에서와 같은 방법으로 생성물을 분리하였다. (수율 75%)

<50> 실시예 4

<51> 8-메틸-8-트리시클로데카닐 아크릴레이트의 합성

<52> 브롬화 메틸마그네슘 (methylmagnesium bromide) 용액을 사용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 8-에틸-8-트리시클로데카놀을 합성한 후, 이를 이용하여 실시예 2에서와 같은 방법으로 생성물을 분리하였다.

<53> 실시예 5

<54> 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트의 합성

<55> 2-메틸-2-아다만탄올(17g, 1.0몰)과 트리에틸아민(11g, 0.11몰)을 무수 THF(250ml)

에 녹인 후, 여기에 아크릴로일 클로라이드(10g, 0.11몰)를 상온에서 천천히 가하고, 약 12시간 동안 반응시켰다.

<56> 반응이 끝난 후, 과량의 용제를 휘발시키고, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, HCl을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 진공 증류를 이용하여 조생성물로부터 생성물을 분리하였다. (수율 75%)

<57> 실시예 6

<58> 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트의 합성

<59> 2-메틸-2-아다만탄올(17g, 1.0몰)과 트리에틸아민(11g, 0.11몰)을 무수 THF(250ml)에 녹인 후, 여기에 메타크릴로일 클로라이드(0.11몰)를 상온에서 천천히 가하고, 약 12시간 동안 반응시켰다.

<60> 그 후, 실시예 5에서와 같은 방법으로 생성물을 분리하였다. (수율 75%)

<61> 실시예 7

<62> 2-메틸-2-이소보르닐 아크릴레이트의 합성

<63> 디에틸 에테르에 용해된 1.0몰 메틸리튬(methyl lithium) 용액(200ml)에, 디에틸 에테르에 용해된 0.2몰 캄파(camphor) 용액을 적하 깔때기를 이용하여 상온에서 천천히 떨어뜨리고 약 2시간 동안 반응시킨 후, 여기에 아크릴로일 클로라이드(20g, 0.22몰)를 상온에서 천천히 가하고, 환류 상태에서 약 12시간 동안 반응 시켰다.

<64> 반응이 끝난 후, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, HCl을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제



를 휘발시키고, 진공 증류를 이용하여 조생성물로부터 생성물을 분리하였다. (수율 65%)

<65> 실시예 8

<66> 2-메틸-2-노르보르닐 아크릴레이트의 합성

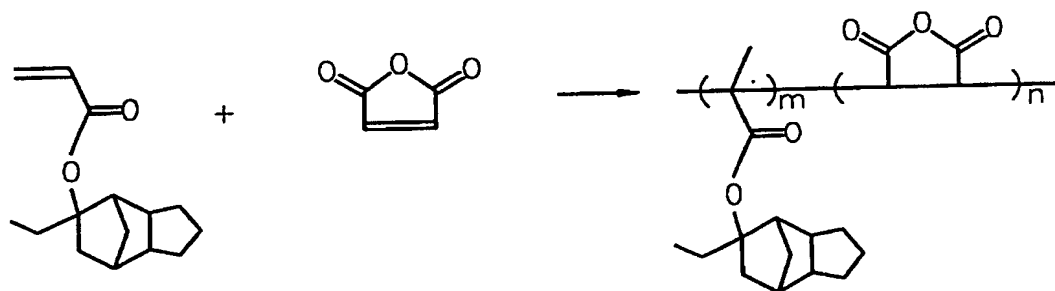
<67> 디에틸 에테르에 용해된 1.0몰 메틸리튬 용액(200ml)에, 디에틸 에테르에 용해된 0.2몰 노르캄파(norcamphor) 용액을 적하 깔때기를 이용하여 상온에서 천천히 떨어뜨리고 약 2시간 동안 반응시킨 후, 여기에 아크릴로일 클로라이드(20g, 0.22몰)를 상온에서 천천히 가하고, 환류 상태에서 약 12시간 동안 반응 시켰다.

<68> 반응이 끝난 후, 실시예 7에서와 같은 방법으로 생성물을 분리하였다. (수율 65%)

<69> 실시예 9

<70> 코폴리머의 합성

<71>



<72> 실시예 2에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카닐 아크릴레이트(7.03g, 30밀리몰)와, 무수 말레인산(2.94g, 30밀리몰)을 AIBN(azobisisobutyronitrile) (1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 질소 가스를 이용하여 약 1 시간 동안 퍼지시키고, 약 70℃의 온도에서 약 12시간 동안 중합시켰다.

<73> 중합이 끝난 후, 반응물을 과량의 n-헥산에 천천히 떨어뜨리면서 침전시키고, 침전물을 다시 THF에 녹이고, 보조 용제(co-solvent) (n-헥산:이소프로필알콜

= 1:1) 시스템에서 2회 침전시킨 후, 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24시간 동안 건조시켜서 생성물을 회수하였다. (수율 70%)

<74> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 8,900이었고, 다분산도는 1.8이었다.

<75> 실시예 10

<76> 코폴리머의 합성

<77> 실시예 3에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카닐 메타크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(30밀리몰)을 AIBN(1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 실시예 9에서와 같은 방법으로 중합시켰다.

<78> 중합이 끝난 후, 실시예 9에서와 같은 방법으로 폴리머를 회수하였다. (수율 65%)

<79> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,300이었고, 다분산도는 1.9이었다.

<80> 실시예 11

<81> 코폴리머의 합성

<82> 실시예 4에서 합성한 8-메틸-8-트리시클로데카닐 아크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(30밀리몰)을 AIBN(1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 실시예 9에서와 같은 방법으로 중합시켰다.

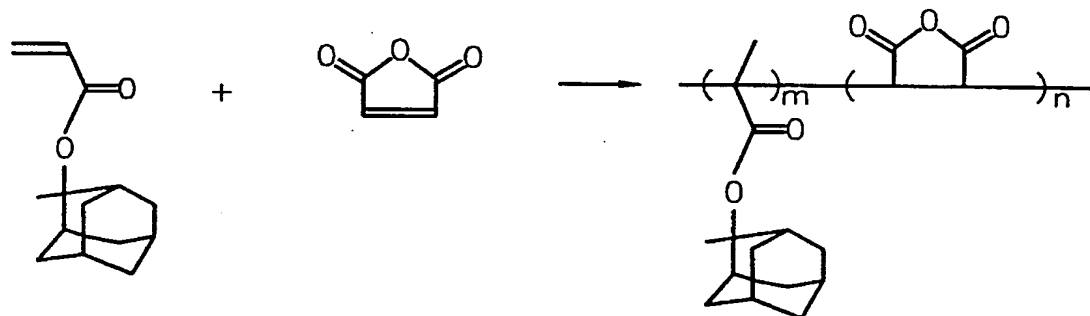
<83> 중합이 끝난 후, 실시예 9에서와 같은 방법으로 폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

<84> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 8,300이었고, 다분산도는 1.8이었다.

<85> 실시예 12

<86> 코폴리머의 합성

<87>



<88> 실시예 5에서 합성한 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트(6.61g, 30밀리몰)와, 무수 말레인산(2.94g, 30밀리몰)을 AIBN(1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 질소 가스를 이용하여 약 1 시간 동안 퍼지시키고, 약 70℃의 온도에서 약 12시간 동안 중합시켰다.

<89> 중합이 끝난 후, 반응물을 과량의 n-헥산에 천천히 떨어뜨리면서 침전시키고, 침전물을 다시 THF에 녹이고, 보조 용제(co-solvent) (n-헥산:이소프로필알콜 = 1:1) 시스템에서 2회 침전시킨 후, 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24시간 동안 건조시켜서 생성물을 회수하였다. (수율 70%)

<90> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 9,100이었고, 다분산도는 1.8이었다.

<91> 실시예 13

<92> 코폴리머의 합성

<93> 실시예 7에서 합성한 2-메틸-2-이소보르닐 아크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(30밀리몰)을 AIBN(1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 실시예 12에서와 같은 방법으로 중합시켜 폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

<94> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,800이었고, 다분산도는 1.9이었다.

<95> 실시예 14

<96> 코폴리머의 합성

<97> 실시예 8에서 합성한 2-메틸-2-노르보르닐 아크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(30밀리몰)을 AIBN(1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 실시예 12에서와 같은 방법으로 중합시켜 폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

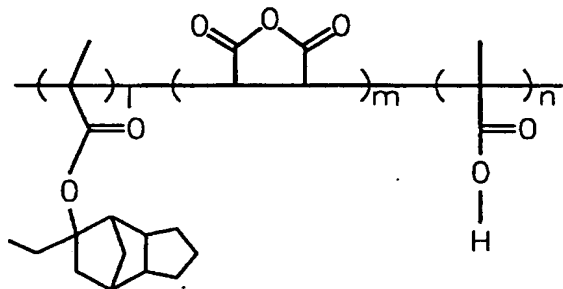
<98> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 8,100이었고, 다분산도는 1.9이었다.

<99> 실시예 15

<100> 터폴리머의 합성

<101> 실시예 3에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카닐 메타크릴레이트(35밀리몰)와, 무수 말레인산(40밀리몰)과, 메타크릴산(5밀리몰)을 AIBN(1몰%)과 함께 무수 THF(10g)에 녹인 후, 실시예 12에서와 같은 방법으로 중합시켜 다음과 같은 구조의 터폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

<102>



<103> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,400이었고, 다분산도는 1.9이었다

다.

<104>     실시예 16

<105>     레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 공정

<106>     이하의 실시예들에서는 패턴 형성 공정에 사용되는 레지스트 조성물을 제조하기 위하여, 다음과 같은 공정을 이용한다.

<107>     실시예 9 내지 실시예 15에서 합성한 폴리머들중에서 선택된 하나의 폴리머 (언어 질 용제의 총 중량을 기준으로 12~15중량%의 고형분 함량)를 여러가지 타입의 PAG (photoacid generator)와 함께 용제에 녹인 후, 여기에 아민류로 이루어지는 유기 염기(폴리머의 총 중량을 기준으로 0.01~2.0중량%)를 첨가하여 완전히 녹인다.

<108>     상기 PAG는 예를 들면 무기 오늄염(inorganic onium salts) (폴리머의 총 중량을 기준으로 0.5~3.0중량%) 또는 유기 술포네이트(organic sulfonates) (폴리머의 총 중량을 기준으로 1.0~10중량%)가 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 이루어질 수 있다.

<109>     상기 용제는 예를 들면 PGMEA(propylene glycol monomethyl ether acetate) 또는 EL(ethyl lactate)와 같은 물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 이루어질 수 있다.

<110>     그 후, 상기 용액을 0.2 $\mu$ m 멤브레인 필터(membrane filter)를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻는다.

<111>     상기와 같은 방법에 의하여 얻어진 레지스트 조성물을 이용하여 패턴을 형성하기 위하여 다음과 같은 공정을 이용한다.

<112>     상면에 실리콘 산화막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼를 준비하고, 상기 실리콘 웨

이퍼를 HMDS(hexamethyldisilazane)으로 처리한다. 그 후, 상기 실리콘 산화막 위에 상기 레지스트 조성물을 약  $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅한다.

<113> 레지스트 조성물이 코팅된 상기 실리콘 웨이퍼를  $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 60~120초 동안 프리베이킹(pre-baking)하고, DUV, E-빔, 또는 X-레이와 같은 광원을 이용하여 노광한 후,  $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 60~120초 동안 PEB(post-exposure baking)를 실시한다.

<114> 그 후, 2.38 중량% TMAH(tetramethylammonium hydroxide) 용액을 사용하여 약 10~90초 동안 현상한다. 그 결과 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 사용하고, 특정한 에칭 가스, 예를 들면 할로젠 가스 또는  $\text{C}_x\text{F}_y$  가스 등을 사용하여 상기 실리콘 산화막을 에칭한다. 이어서, 스트리퍼(stripper)를 사용하여 웨이퍼상에 남아 있는 레지스트 패턴을 제거하여 원하는 실리콘 산화막 패턴을 형성한다.

<115> 다음에, 실시예 16에서와 같은 방법으로 레지스트 조성물을 제조하고 이를 이용하여 패턴을 형성한 구체적인 예들을 설명한다.

<116> 실시예 16-1

<117> 실시예 9에서 합성한 폴리머 (1.0g)와, PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (TPSOTf) (15mg)와, 유기 염기인 트리아소부틸아민(2mg)을 PGMEA(8.0g) 용제에 넣어 완전히 녹인 후,  $0.2\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 얻어진 레지스트 조성물을 웨이퍼상에 약  $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<118> 그 후, 상기 레지스트 조성물이 코팅된 웨이퍼를  $130^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 90초 동안 소프트 베이킹하고, ArF 엑시머 레이저( $\text{NA}=0.6$ ,  $\sigma=0.7$ )를 이용하여 노광한 후,  $130^{\circ}\text{C}$ 의 온

도에서 90초 동안 PEB를 실시하였다.

<119> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

<120> 노광 도즈량을 약  $15\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때  $0.20\mu\text{m}$  라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<121> 실시예 16-2

<122> 실시예 9에서 합성한 폴리머 (1.0g)와, PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (TPSOTf) (10mg) 및 N-숙신이미딜 트리플레이트(20mg)와, 유기 염기인 트리아소부틸아민 (4mg)을 PGMEA(8.0g) 용제에 넣어 완전히 녹인 후,  $0.2\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 얻어진 레지스트 조성물을 웨이퍼상에 약  $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<123> 그 후, 실시예 16-1에서와 같은 방법으로 레지스트 패턴을 형성하였다.

<124> 노광 도즈량을 약  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때  $0.20\mu\text{m}$  라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<125> 실시예 16-3

<126> 실시예 12에서 합성한 폴리머 (1.0g)와, PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (TPSOTf) (15mg)와, 유기 염기인 트리아소부틸아민(2mg)을 PGMEA(8.0g) 용제에 넣어 완전히 녹인 후,  $0.2\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 조성물을 얻었다. 얻어진 레지스트 조성물을 웨이퍼상에 약  $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<127> 그 후, 실시예 16-1에서와 같은 방법으로 레지스트 패턴을 형성하였다.

<128> 노광 도즈량을 약  $18\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때  $0.20\mu\text{m}$  라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

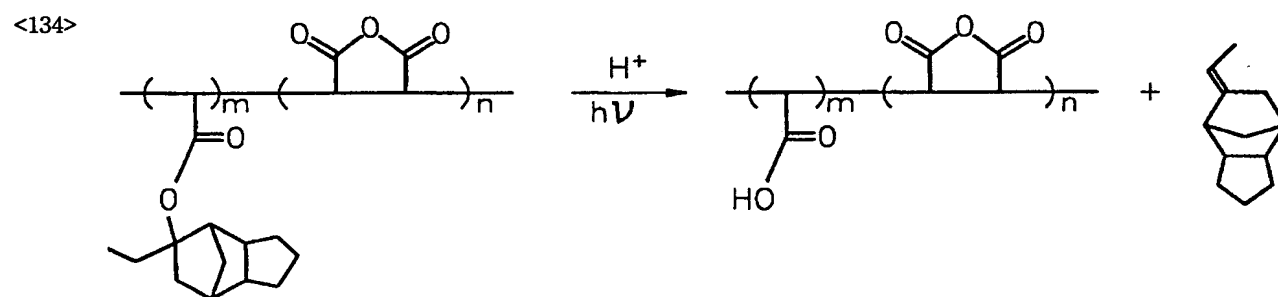
<129> 실시예 16-4

<130> 실시예 16-1 내지 16-3에서 얻어진 레지스트 조성물에 각각 계면활성제인 폴리(에틸렌글리콜)(질량 평균 분자량 = 2,000)을 약 200ppm의 양으로 첨가한 후, 실시예 16-1에서와 같은 방법으로 레지스트 패턴을 형성하였다.

<131> 노광 도즈량을  $15\sim 20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때 각각  $0.20\mu\text{m}$  라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<132> 코폴리머의 노광 메카니즘

<133> 실시예 16-1에서 얻어진 레지스트 조성물을 구성하는 코폴리머의 노광 메카니즘은 다음과 같다.



<135> 상기 노광 메카니즘에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 비노광부에서는 벌키한 지환식 보호기에 의하여 알칼리성 현상액에 대한 용해 억제 효과가 작용하여 현상액에 대하여 낮은 용해도를 나타내며, 노광부에서는 산( $\text{H}^+$ ) 존재하에서 벌키한 지환식 보호기가 분해되어 현상액에 대한 높은 용해도를 나타낸다. 따라서, 높



은 콘트라스트를 가지는 레지스트 조성물을 얻는 것이 가능하고, 그 결과 높은 해상도 및 고감도용 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

【발명의 효과】

<136> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 제조 단가가 낮은 무수 말레인산 모노머를 사용함으로써 현저히 낮은 제조 단가로 얻어질 수 있으며, 기존의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머로 이루어지는 폴리머들이 가지는 문제점을 해결함으로써, 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 하부 막질에 대하여 우수한 접착력을 제공할 수 있는 동시에 건식 식각에 대한 내성이 우수하다. 또한, 폴리머의 투과도가 현저히 개선될 수 있고, 합성 수율을 향상시킬 수 있다.

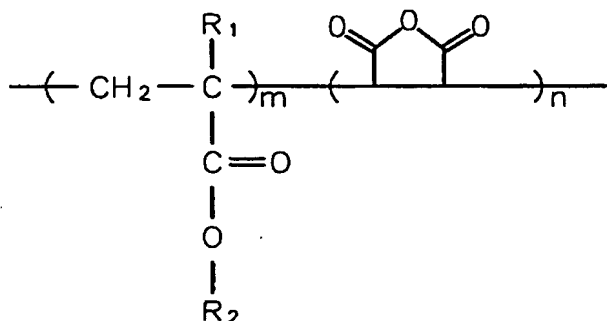
<137> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 130~160℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있으므로, 이로부터 얻어지는 레지스트막은 베이킹 공정시 충분한 어닐링 효과(annealing effect)에 의하여 PED(post-exposure delay)시에도 레지스트막의 주위 분위기에 대한 안정성이 향상된다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 포토 리소그래피 공정에 적용할 때 매우 우수한 리소그래피 퍼포먼스를 나타냄으로써, 향후 차세대 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

<138> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

다음 식을 가지고, 중량 평균 분자량이 3,000~100,000인 감광성 폴리머.



식중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sub>2</sub>는 산에 의해 분해될 수 있는 제3 알킬기(acid-labile tertiary alkyl group)이고, m/(m+n)=0.5~0.8임.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서, 중량 평균 분자량이 5,000~30,000인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

## 【청구항 3】

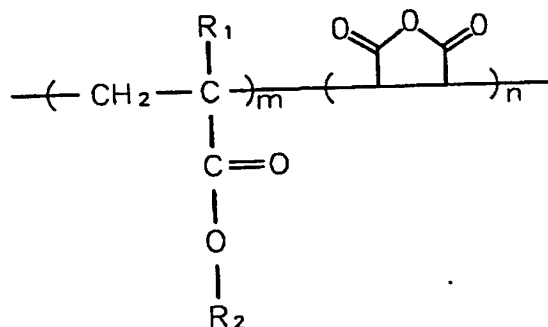
제1항에 있어서, R<sub>2</sub>는 지환식 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

## 【청구항 4】

제1항에 있어서, R<sub>2</sub>는 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸 또는 2-에틸-2-아다만틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

## 【청구항 5】

(a) 다음 식을 가지고, 중량 평균 분자량이 3,000~100,000인 감광성 폴리머와,



식중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기이고, R<sub>2</sub>는 산에 의해 분해될 수 있는 제3 알킬기(acid-labile tertiary alkyl group)이고, m/(m+n)=0.5~0.8임.

(b) PAG(photoacid generator)로 구성되는 레지스트 조성물.

## 【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 감광성 폴리머의 중량 평균 분자량이 5,000~30,000인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

## 【청구항 7】

제5항에 있어서, R<sub>2</sub>는 지환식 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

## 【청구항 8】

제5항에 있어서, R<sub>2</sub>는 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸 또는 2-에틸-2-아다만틸기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 9】**

제5항에 있어서, 상기 PAG는 상기 폴리머의 중량을 기준으로 1.0~15중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 10】**

제9항에 있어서, 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 11】**

제10항에 있어서, 상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate), 디-t-부틸 디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyl diphenyliodonium triflate), N-숙신이미딜 트리플레이트 (N-succinimidyl triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonate), 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 12】**

제5항에 있어서, 유기 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 13】**

제12항에 있어서, 상기 유기 염기는 상기 폴리머의 중량을 기준으로 0.01~2.0중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 14】**

제13항에 있어서, 상기 유기 염기는 트리에틸아민, 트리이소부틸아민, 트리옥틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 15】**

제5항에 있어서, 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 16】**

제15항에 있어서, 상기 계면활성제는 50~500ppm의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 17】**

제15항에 있어서, 상기 계면활성제는 폴리에테르 또는 폴리술포네이트인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**【청구항 18】**

제17항에 있어서, 상기 계면활성제는 폴리(에틸렌 글리콜)인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.03.04
【제출인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	정상빈
【대리인코드】	9-1998-000541-1
【포괄위임등록번호】	1999-009617-5
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-1999-0052225
【출원일자】	1999.11.23
【심사청구일자】	1999.11.23
【발명의 명칭】	백본이 환상 구조를 가지는 감광성 폴리머와 이를 포함하 는 레지스트 조성물
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-99-0154570-79
【접수일자】	1999.11.23
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합 니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 정상빈 (인)

1019990052225

출력 일자: 2000/5/26

【수수료】

【보정료】 0 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

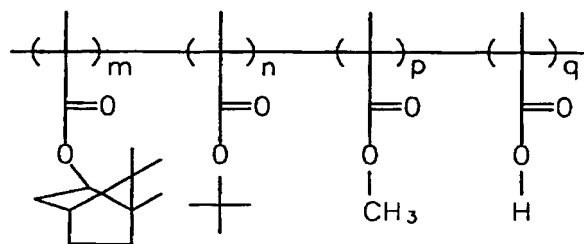
【합계】 0 원

【첨부서류】 1. 기타첨부서류\_1통[보정내용(명세서)]

【보정대상항목】 식별번호 8

【보정방법】 정정

【보정내용】



【보정대상항목】 식별번호 15

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 구조의 폴리머로부터 얻어진 레지스트막은 해상도 및 투과도가 떨어지고, 접착 특성이 나빠지며, 합성 수율이 낮다. 또한, 백본의 구조적 특성으로 인하여 약 200℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가진다. 따라서, 상기 레지스트막을 이용하는 공정에서 많은 문제점을 유발할 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 38

【보정방법】 정정

【보정내용】

또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 140~180℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머로 제조된 레지스트막은 베이킹 공정시 충분한 어닐링 효과(annealing effect)에 의하여 상기 레지스트막 내의 자



유 체적(free volume)이 감소될 수 있고, 따라서 PED(post-exposure delay)시에도 레지스트막의 주위 분위기에 대한 안정성이 향상되어 리소그래피 퍼포먼스를 향상시킬 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 42

【보정방법】 정정

【보정내용】

반응이 끝난 후, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, 황산( $H_2SO_4$ )을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 컬럼 크로마토그래피 (column chromatography)를 이용하여 조생성물(粗生成物)로부터 생성물을 분리하였다. (수율 65%)

【보정대상항목】 식별번호 46

【보정방법】 정정

【보정내용】

반응이 끝난 후, 과량의 용제를 휘발시키고, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, HCl을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 조생성물로부터 생성물을 분리하였다. (수율 75%)

【보정대상항목】 식별번호 55

【보정방법】 정정

【보정내용】

2-메틸-2-아다만탄올(17g, 0.1몰)과 트리에틸아민(11g, 0.11몰)을 무수 THF(250ml)에 녹인 후, 여기에 아크릴로일 클로라이드(10g, 0.11몰)를 상온에서 천천히 가하고, 약 12시간 동안 반응시켰다.

【보정대상항목】 식별번호 56

【보정방법】 정정

【보정내용】

반응이 끝난 후, 과량의 용제를 휘발시키고, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, HCl을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 조생성물로부터 생성물을 분리하였다. (수율 75%)

【보정대상항목】 식별번호 59

【보정방법】 정정

【보정내용】

2-메틸-2-아다만탄올(17g, 0.1몰)과 트리에틸아민(11g, 0.11몰)을 무수 THF(250ml)에 녹인 후, 여기에 메타크릴로일 클로라이드(0.11몰)를 상온에서 천천히 가하고, 약 12시간 동안 반응시켰다.

【보정대상항목】 식별번호 64

【보정방법】 정정

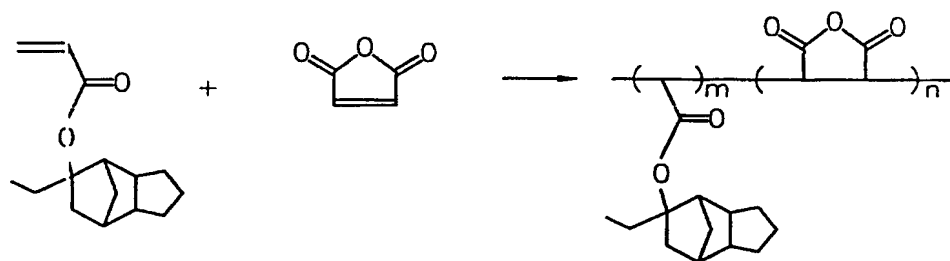
【보정내용】

반응이 끝난 후, 반응물을 과량의 물에 부어 넣고, 황산( $H_2SO_4$ )을 이용하여 중화시켰다. 그 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 후, 용제를 휘발시키고, 진공 증류를 이용하여 조생성물로부터 생성물을 분리하였다. (수율 65%)

【보정대상항목】 식별번호 71

【보정방법】 정정

【보정내용】



【보정대상항목】 식별번호 72

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 2에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카닐 아크릴레이트(7.03g, 30밀리몰)와, 무수 말레인산(5.88g, 60밀리몰)을 AIBN(azobisisobutyronitrile) (4몰%)과 함께 무수 THF(13g)에 녹인 후, 질소 가스를 이용하여 약 1 시간 동안 퍼지시키고, 약 70℃의 온도

에서 약 24시간 동안 중합시켰다.

【보정대상항목】 식별번호 77

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 3에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카닐 메타크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(60밀리몰)을 AIBN(4몰%)과 함께 무수 THF(15g)에 녹인 후, 실시에 9에서와 같은 방법으로 중합시켰다.

【보정대상항목】 식별번호 82

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 4에서 합성한 8-메틸-8-트리시클로데카닐 아크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(60밀리몰)을 AIBN(4몰%)과 함께 무수 THF(15g)에 녹인 후, 실시에 9에서와 같은 방법으로 중합시켰다.

【보정대상항목】 식별번호 88

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 5에서 합성한 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트(6.61g, 30밀리몰)와, 무수 말레인산(5.88g, 60밀리몰)을 AIBN(4몰%)과 함께 무수 THF(12g)에 녹인 후, 질소 가스를 이용하여 약 1 시간 동안 퍼지시키고, 약 70℃의 온도에서 약 24시간 동안 중합시켰다.

【보정대상항목】 식별번호 93

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 7에서 합성한 2-메틸-2-이소보르닐 아크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(60밀리몰)을 AIBN(4몰%)과 함께 무수 THF(13g)에 녹인 후, 실시에 12에서와 같은 방법으로 중합시켜 폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

【보정대상항목】 식별번호 97

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 8에서 합성한 2-메틸-2-노르보르닐 아크릴레이트(30밀리몰)와, 무수 말레인산(60밀리몰)을 AIBN(4몰%)과 함께 무수 THF(13g)에 녹인 후, 실시에 12에서와 같은 방법으로 중합시켜 폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

【보정대상항목】 식별번호 101

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시에 3에서 합성한 8-에틸-8-트리시클로데카닐 메타크릴레이트(35밀리몰)와, 무수 말레인산(50밀리몰)과, 메타크릴산(5밀리몰)을 AIBN(4몰%)과 함께 무수 THF(15g)에 녹인 후, 실시에 12에서와 같은 방법으로 중합시켜 다음과 같은 구조의 터폴리머를 회수하였다. (수율 70%)

【보정대상항목】 식별번호 137

【보정방법】 정정

【보정내용】

또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 140~180℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있으므로, 이로부터 얻어지는 레지스트막은 베이킹 공정시 충분한 어닐링 효과(annealing effect)에 의하여 PED(post-exposure delay)시에도 레지스트막의 주위 분위기에 대한 안정성이 향상된다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 포토 리소그래피 공정에 적용할 때 매우 우수한 리소그래피 퍼포먼스를 나타냄으로써, 향후 차세대 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 매우 유용하게 사용될 수 있다.